

Novel lubricant epoxides

Publication number: JP3505341T

Publication date: 1991-11-21

Inventor:

Applicant:

Classification:




- international: C10L1/18; C08F8/08; C10L10/08; C10M105/18;
C10M107/10; C10M107/18; C10M107/22; C10M111/04;
C10M143/08; C10M143/18; C10N30/02; C10N30/06;
C10N40/25; C10N60/04; C10N60/06; C10L1/10;
C08F8/00; C10L10/08; C10M105/00; C10M107/00;
C10M111/00; C10M143/00; (IPC1-7): C08F8/08;
C10L1/18; C10M105/18; C10M107/10; C10N30/02;
C10N30/06; C10N40/25; C10N60/04

- european: C08F8/08; C10M107/10; C10M107/18; C10M111/04;
C10M143/08; C10M143/18

Application number: JP19890507438 19890621

Priority number(s): US19880210453 19880623

Also published as:

	WO8912651 (A3)
	WO8912651 (A2)
	EP0427742 (A3)
	EP0427742 (A2)
	US4943383 (A1)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP3505341T

Abstract of corresponding document: **US4943383**

Epoxy functionalized polyalpha-olefin lubricants compositions are prepared with superior properties by epoxidizing the olefinic bond of oligomers prepared by oligomerizing C6-C20 alpha-olefins with reduced valence state chromium catalyst on silica support. The invention encompasses a product of reaction made by epoxidizing C30+ polyalpha-olefin oligomeric hydrocarbon lubricant having a branch ratio of less than 0.19 and pour point below -15 DEG C. in the presence of an epoxidizing amount of an epoxidizing agent wherein said product comprises a mixture of 2-dialkyl oxirane and 1,2-dialkyl oxirane having between an average of C30 and C1000 carbon atoms, said mixture having a branch ratio of less than 0.19 and pour point below -15 DEG C. The invention further encompasses blends and additive compositions of the novel epoxidizing polyalpha-olefins.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公表特許公報(A)

平3-505341

⑬ 公表 平成3年(1991)11月21日

⑭ Int. Cl.¹C 08 F 8/08
C 10 L 1/18
C 10 M 105/18

識別記号

MGD Z

庁内整理番号

8016-4J
6958-4H ※審査請求 未請求
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 潤滑性をもつエポキシ化ポリアルファオレフィンオリゴマー

⑯ 特 願 平1-507438

⑰ 出 願 平1(1989)6月21日

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)12月21日

⑲ 国際出願 PCT/US89/02846

⑳ 国際公開番号 WO89/12651

㉑ 国際公開日 平1(1989)12月28日

優先権主張 ㉒ 1988年6月23日 ㉓ 米国(US) ㉔ 210,453

⑳ 発 明 者 アベリー, ノーイエス ラサム アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19010 ブライン モール ロック クリーク ロード 1026

㉑ 発 明 者 ホロダスキー, アンドリュウ アメリカ合衆国ニュージャージー州 08003 チェリー ヒル ウェストン ドライブ 139

㉒ 出 願 人 モービル オイル コーポレーション アメリカ合衆国ニューヨーク州 10017 ニューヨーク イーストフォーティセカンド ストリート 150

㉓ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外2名

㉔ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

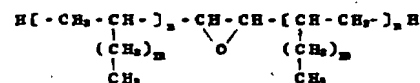
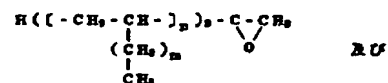
特許(内容に変更なし)
請求の範囲

- 0.19より小さい側鎖比及び-15℃より低い流動点をもつC₈₀ポリアルファオレフィン炭化水素潤滑剤をエポキシ化剤のエポキシ化剤の存在下にエポキシ化することによってつくられた反応生成物。
- 生成物が平均炭素原子がC₈₀とC₁₀₀₀の間にある2-ジアルキルオキシランと1,2-ジアルキルオキシランの混合物からなりかつ該混合物が0.19より小さい側鎖比と-15℃より低い流動点をもつ請求項1記載の生成物。
- 2-ジアルキルオキシランが混合物の少なくとも10%を占める請求項2記載の生成物。
- 炭素原子/側鎖比が少なくとも30/1である請求項2記載の生成物。
- 300と1500000の間の重量平均分子量、300と300000の間の数平均分子量及び1と5の間の分子重分布をもつ請求項2記載の生成物。
- 3 μ /sと500 μ /sの間の粘度、130と280の間の粘度指数及び-15℃と-70℃の間の流動点をもつ請求項2記載の生成物。
- オキシランがC₈₀オキシランである請求項2記載のオキシラン。
- ポリアルファオレフィンがC₈~C₁₈の1-アルケンをシリカに支持した還元原子個状態のクロム酸化物触媒と90℃と250℃の間の温度で接触させてオリ

ゴメリゼーションさせて得た不飽和オリゴマー又はオリゴマー-残存物である請求項1記載の生成物。

- 触媒が酸化性ガスの存在下に200℃~900℃の温度で酸化処理され、次いで約0.19より小さい側鎖比をもつ不飽和オリゴマーを得るため触媒を還元するに十分を温度と時間で還元剤で処理されたものである請求項7記載の生成物。
- 還元剤がCO、H₂、NH₃、H₂S、CS₂、CH₃SCCH₃及びCH₃SSCH₃である請求項8記載の生成物。
- 支持体が少なくとも40オングラストロームの孔サイズをもつシリカである請求項7記載の生成物。
- 1-アルケンが1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、及びその混合物から選ばれる請求項7記載の混合物。
- エポキシ化剤が脂肪族もしくは芳香族過カルボン酸、過酸化水素、又はその混合物である請求項1記載の生成物。

14. 式



(ここで m は3~12であり、 n は反復単位の合計は3~500である)

なる反復重合構造を有する潤滑剤又は燃料組成物。

15. m が7で、 n の平均が15である請求項14記載の組成物。

16. 130より大きい粘度指数と-15でより低い流動点をもつ請求項14記載の組成物。

17. 摩擦減少量の請求項1記載の生成物を用いて内部燃焼エンジンを潤滑することを特徴とする内部燃焼エンジンの摩擦と摩擦の減少方法。

18. 水反応性の請求項1記載の反応生成物を用いて内部燃焼エンジンを潤滑することを特徴とする内部燃焼エンジンの水を保護し腐蝕を減少する方法。

19. 請求項1記載の生成物と、鉱油、水素化ポリオレフィン、ビニルポリマー、ポリフルオロカーボン、ポリエーテル、ポリクロロフルオロカーボン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリアミド、ポリチオール、それらの共重合体、ターポリマー及び混合物から選ばれた液体潤滑剤からなることを特徴とする高められた粘度指数をもつ潤滑剤混合物。

20. 分散剤、洗浄剤、粘度指数改良剤、極圧/抗摩耗添加剤、抗酸化剤、流動点降下剤、乳化剤、脱乳化剤、腐蝕防止剤、抗サビ防止剤、抗シミ添加剤及び摩擦改良剤からなる群から選ばれた潤滑剤添加剤をさらに含有

する請求項19記載の混合物。

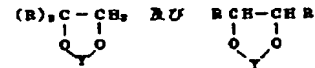
21. 添加剤濃度が0.1と10重量%の間である請求項20記載の混合物。

22. 10~98%の潤滑剤の混合物からなる請求項20記載の組成物。

23. 潤滑剤が固体潤滑剤又はグリースからなる請求項19記載の組成物。

24. グリースが0.1~10重量%の添加剤を有する請求項23記載の組成物。

25. 式



(ここで R は合計で少なくとも18の炭素原子をもつポリアルファオレフィン基であり、 Y は酸基であり、この基は少なくとも1のエステル形成性基をもつ)なる構造をもつポリアルファオレフィンジオールのエステルからなる組成物。

26. 該エステルが該ポリアルファオレフィンジオールのホスファイト、ポレート及びホスホロジオネートから選ばれる請求項25記載の組成物。

特許(内容に変更なし)

明 細 書

潤滑性をもつエポキシ化ポリアルファオレフィンオリゴマー

本発明は潤滑に優れた潤滑性と安定性をもつエポキシ化ポリアルファオレフィンに関する。特に本発明は高粘度指数、低流動点及び改良された摩擦抵抗特性をもつ潤滑剤を与える本質的に末端オレフィン性不飽和結合をもつ新規ポリアルファオレフィンのエポキシ化物に関する。本発明はまた新規エポキシ化ポリアルファオレフィンオリゴマーと他の潤滑剤及びポリマー系とのブレンド及びこれら新規潤滑剤エポキシドの潤滑剤組成物としての利用に関する。

潤滑剤組成の典型例には、利用分野に応じた特定の状況下、特に内部燃焼エンジン及び機械の利用分野での潤滑剤特性を改良し又は保護するための種々の化学剤を加えた添加パッケージがある。より一般的に用いられる添加剤には酸化防止剤、さび防止剤、耐摩耗剤、流動点降下剤、洗浄剤-分散剤、粘度指数(VI)改良剤、発泡防止剤等がある。潤滑剤技術のこの点についてはKirk-Othmerの「Encyclopedia of Chemical Technology」第3巻、Vol. 14、477-526頁に特別に記載されている。典型的な潤滑剤混合物に加えられ得る添加剤の多さによつて示される化学構造の多様性及び添加量を考えに入れ、当業者は在庫や使用中に安定でありまたは液体状である均一混合物を提供すべく努力している。

潤滑剤、特に本発明で対象とするタイプの合成潤滑剤は通常、所望により鉱油、エステル潤滑剤等を含有する、水素化オレフィンである。相対的に非極性であるそれらの炭化水素構造が原因してそれらは抗酸化剤、抗摩耗剤、抗さび剤等の極性添加剤と相溶性がない場合が多い。従つて、これら極性添加剤との相溶性を付与するため潤滑剤配合中に多量の高価な極性有機エステルを加えねばならない。通常の市販の配合ではビストリデカノールアジベート、ペンタエリスリトールヘキサノエート等のエステルを20%以上加えられており、それにより潤滑剤と添加剤との十分に均一な潤滑剤ブレンドを得ている。

有機エステル等の可溶化剤で潤滑剤の価値特性をかえると、潤滑剤添加剤との安定なブレンドをつくるという問題は解決するが、それにより生成物の価格が上昇する以上に他の実用上の問題が生じてくる。実用上の問題には揮発性、熱安定性、酸化安定性等がある。それ故に当業者は通常の物理的実用性と価格の価値を損うことなく潤滑剤に所望の添加剤特性を付与することが要求されている。

本発明で特に対象としているクラスの潤滑剤はオレフィン、特に $C_8 \sim C_{20}$ のアルファオレフィンのオリゴメリゼーションで得られる合成潤滑剤である。オレフィンの熱重合は広く検討されている。この分野で有用な熱重合、特に配位熱重合及びルイス酸熱重合が知られている。公知のオレフィンオリゴメリゼーション熱重合には、チーグ

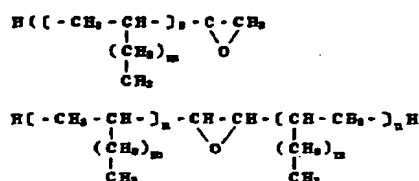
ラー・ナツナ型触媒及びBF₃又はAlCl₃触媒時のプロモートされた触媒がある。たとえば米国特許第4613712号はターグラ型触媒存在下でのイソオクタアルファアールフィンの製造を開示している。他の配位触媒、特にシリカ支持体上のクロム、がJourn. Catalysis, 86, 424-430 (1984)及び公開DE3427, 319にWells等によって記載されている。

文献に報告されていたり又は現実の潤滑基油で用いられているポリアルファ-オレフィンオリゴマーは通常出発物質のアルファ-オレフィンの二重結合の異性化を容易に起こすメチル置換基によつてつくられる。その結果、オレフィンオリゴマーはより緩やかな軟化と内部オレフィン結合をもっている。これらの側面は潤滑特性を損なう。

最近、合成ポリマー軟ポリアルファ-オレフィン潤滑剤(HVI-PAOと称する)で、オレフィンが通常の四-尾構造をもち末端、又はビニリゲン性の、オレフィン結合をもつものが見出され、1986年12月24日出版の米国特許出願第946,226号に報告されている。このHVI-PAOポリマーは、より低い原子価状態型に還元されたシリカ支持酸化タングステンと接触させてC₈-C₃₀の1-アルケンをオリゴメリゼーションすることによつてつくられる。これらの不飽和潤滑剤は、非常に高い粘度指数(VI)と、さだらくほど低い流動点をもち、後記するメチル/メチレン基の炭化比が低いという特徴を有する。これらのすぐれた性質はこの新物

キシラン及び1,2-ジアルキルオキシランの混合物からなり、0.10より小さい側鎖比と-1.5より低い流動点をもつ。

本發明試式



(ここで m は3~12であり、 n 反復単位の合計は3~500であるが、好ましくは m は7であり n の平均は15である)

て示される反復重合構造をもち、130より大きい粘度指数と-13℃より低い流動点をもつオリゴマーの潤滑剤又は燃料混合物に属する。

さらに本発明は他の潤滑剤又は添加剤とブレンドして調合せらるるB/HVI-PAOを用いることによる内部燃焼エンジンの摩耗性向上法を開示する。

オレフィンのエポキシ化は John Willey & Sons, Inc. 1956 発行の Wagner 及び Zeek 著 Synthetic Organic Chemistry のチャプター 10 に記載されるように周知の反応である。典型的なエポキシ化剤は脂肪族及びアリアル通カルボン酸及び通酸化水素である。通常用いられているエポキシ化法が本発明でも

潤滑剤に抗摩耗性、耐腐蝕性等を与える通常添加剤をもつ潤滑添加剤の使用によりさらに改良しうるが、添加剤の添加に伴う前記した問題を伴ふことなしにはそれほど改良しない。

本発明は調剤剤分子構造中に追加の官能基を導入することによりHVI-PAOの性質を向上させるものである。

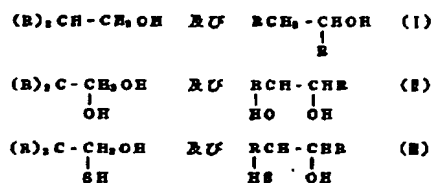
不飽和BVI-PAOをエポキシ化して優れた潤滑剤特性、特に摩耗抵抗性を持ちそれぞれの使用の後のサービス分野で通常用いられる酸及びアルカリに対し顕著な安定性を示すことを見出した。最も顕著なことは製造したBVI-PAOの構造特有の望ましい粘性を劣化させることなくBVI-PAOのエポキシ化を行ないうることを見出したことである。その結果、エポキシ化生成物は不飽和オリゴマーの高粘度指数(VI)と低流動点特性を維持した上改良された摩耗抵抗性等の重要な性質を付加するのである。またしばしばE/BVI-PAOと表示するエポキシ化BVI-PAOは他の潤滑剤とのブレンドに有用であり、またそれ自身VI又は摩耗抵抗性の改良用に添加剤として用いうることを見出した。

特に不発明は0.19より小さい側傾比及び-1.5でより低い凝縮点をもつC₈₀。* ポリアルファアオレフィンオリゴマーをエポキシ化量のエポキシ化剤の存在下でエポキシ化して得られる反応生成物を含み、この生成物は平均C₈₀とC₁₀₀の間の炭素原子をもつ2-ジアルキルオ

有効に用いる。

エポキシ化炭化水素油は公知であり潤滑油に使われている。しかし本発明のエポキシドは独特のHVI-PAOから調製されるものでありそれ自身も独特のものである。これらのHVI-PAOオレフィンとは0.19より小さい価値比と-1.5より低い凝動点をもつ。この高粘度指数オレフィンのエポキシ化炭化水素が水性酸及び塩基に対し高い安定性をもつ組成物を与えることを見出した。またこのエポキシ化組成物はもとのオレフィンと本質的に同じ高い望ましい粘度/温度特性を維持する。これは化学調製に伴つてしばしば起こる粘度の増加を伴うことなく、炭化水素から製造せられる酸素化された官能化炭化水素潤滑剤を与える。これらの組成物はまた対応するオレフィンよりも顯著に低いヨウ素数をもちそれ放熱的にも酸化的にもより安定である。

またこのエポキシド官能基はエポキシド環還元(Ⅰ)によりモノアルコールを製造するためのまたはジオール(Ⅱ)又はベータ-ヒドロキシアルカプタン(Ⅲ)を製造するための中間体として機能しうる。



ここでRはHVI-PAO基である。

(1)の誘導体、これはエステル、エーテル、ポリエーテルに限られない、はすぐれた潤滑特性をもつと共に改良された添加剤溶解性とデポジット溶解性をもちうる。これは潤滑剤と官能化炭化水素液体から誘導された潤滑剤の摩擦特性を改善する。エステル、エーテル、ポリエステルを含むがこれらに限定されない(1)の誘導体も上記の望ましい性質をもつ。単官能性及び多官能性液体の種々の組合せを考慮することによって潤滑組成をかえることができる。また無機酸ホスファイトから誘導される近接ジオール(II)からのエステルは改良された抗摩耗性と摩擦減少性及び添加剤溶解性をもつ。(II)から誘導される誘導エステルは改良された潤滑性を付与し非官能化炭化水素潤滑剤をこえる摩擦減少性の改良をもたらす。(II)又は(II)から誘導されるホスホロジチオエートは非官能化炭化水素潤滑剤をこえる改良された抗摩耗性及び抗酸化性を付与しうる。

実施例 1

100℃で20^{mp}の公称粘度をもつHVI-PAOを次の方法でつくる：塩素スパーブと4Aモレキュラーシーブ上の通過によって精製した1-デセン100重量部を乾燥装置で覆った反応器に導く。このデセンを185℃に加熱し予め還元したシリカ上クロム1g支持触媒3重量部を添加の500重量部の精製1-デセンと共に7.0時間かけて加えその間185℃に保持する。

エポキシドであることを確認する。

前記エポキシドはブレンドすることなく次の特性を示す。ターボール摩耗テストは30^{mp}/sのエポキシドが少なくとも20^{mp}/sオレフィンに同様にすぐれていること、具体的には4.9対5.6(低い値がすぐれた性質を示す)を示す。

表1において、粘度、VI、酸価及び酸素数について出発の潤滑油オレフィン及び実施例1と2のエポキシ化生成物及び水素化潤滑油オレフィンの値と比較する。結果はエポキシ化生成物が出発潤滑油オレフィンのすぐれた粘性をまどろくほど維持していることを示している。表2はターボール摩耗テストの結果を示す。

表 1

HVI-PAOとエポキシ化HVI-PAOの比較

	HVI-PAO				エポキシ化	
	不飽和 20 ^{mp} /s 145 ^{mp} /s	水素化 20 ^{mp} /s 145 ^{mp} /s	20 ^{mp} /s 145 ^{mp} /s	20 ^{mp} /s 145 ^{mp} /s	20 ^{mp} /s 145 ^{mp} /s	20 ^{mp} /s 145 ^{mp} /s
粘度(100℃)	18.76	197.96	19.0	145	20.43	153.65
粘度(40℃)	128.87	1493.92	130	1414	148.89	1534.60
酸価		0.01	0.01	0.05	0.05	
I ₂ N ₅	30	10	1.7	1.8	1.45	0.59
IR(波数 ⁻¹)	-	-	-	-	840 ^{cm} ⁻¹	840 ^{cm} ⁻¹

特表平3-505341(4)

1-デセンと触媒添加の后185℃でさらに5時間反応剤を保ち反応を完了する。生成物を予通し触媒を除き、270℃、266Pa(2mmHg)圧で未反応1-デセンと望ましくない低分子量オリゴマーを加熱除去する。

実施例 2

100℃で149^{mp}/sの公称粘度をもつHVI-PAOを、1-デセン/触媒添加時間90時間、1-デセン/触媒添加後の保持時間20時間、反応温度123℃以外は実施例1と同様の方法でつくる。

実施例 3

実施例1からの20^{mp}/sのエポキシド約50gと脱イオン水10gを混合する。この撹拌混合物に水酸化ナトリウム0.276g(約0.5%)を加える。この容器を密封し1310kPa(175psig)で185~195℃に19時間加熱する。反応系を冷却する。反応混合物を100^{mp}の水に注ぎ相分離させる。有機相を1.0^{mp}の水で洗う。分離した有機相をMgSO₄上で乾燥し、予通し、回転蒸発機でこの溶媒を除く。生成物をTLC(薄層クロマトグラフィー)によって出発エポキシドであることを確認する。

実施例 4

実施例2のエポキシド約50g、トルエン約50g、水9g及び濃H₂SO₄1.0gを1140kPa(150psig)で1夜(約16時間)170℃で加熱する。実施例3と同様に処理した後、生成物をTLCにより出発

表 2

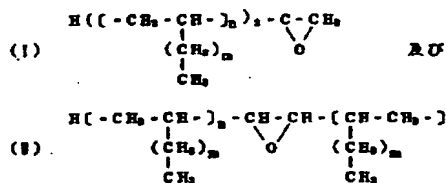
ターボール摩耗テスト

試料	負荷(kg)	時間(分)	速度(rpm)	温度(°F)	テスト油	摩耗量(mm)	摩耗容積(×10 ⁻³ mm ³)	R _z ×10 ⁴ 772g
1	60	30	2000	200	20 ^{mp} オレフィン	5.584	14852	31456
2	60	30	2000	200	130 ^{mp}	0.667	409.1	866.6
3	60	30	2000	200	実施例1	4.904	8961	18981
4	60	30	2000	200	2	5.546	14661	31051

HVI-PAOから誘導されたエポキシドの加水分解安定性及び見かけの熱安定性はヒドロキシ又はジオール官能基を保護する方法を示している。添加剤又は基油としてのこれらのエポキシドによって経験されたより高い使用中の粘度がヒドロキシ又はジオール誘導体を生ずる。またこのエポキシド又はこのエポキシドから化学的又は使用中に誘導された生成物は添加剤安定性を高める作用を示し、それにより1級分としてのエステルを減少する。またこのエポキシドは使用中水スキャベンジャーとしても作用しうる。このエポキシドは化学的に水を受け入れてサビ防止剤として作用し内部燃焼エンジンを腐蝕から防ぐ。

HVI-PAOは独特のモノオレフィンであり、後記する方法でつくられるオリゴマーは少なくとも10%のビニリデン性不飽和をもつ。通常ビニリデン性不飽和は90%以下であり、残りの不飽和は内部、1,2-ジアル

キムオレフィン(ここでアルキル基はHVI-PAO基)である。従つて、HVI-PAOのエポキシ化は次の構造をもつエポキシ誘導体を与える:



ここで n は3~12で、 n 反復単位の合計は3~500であり、好ましくは m が7で n の平均が15である。

(I):(II)の比は1:20と20:1の間でありうる。好ましくはこの混合物は(I)を少なくとも10%含有する。

エポキシドをつくりそれにより所望の性質をオリゴマー構造中に導入するため本発明で用いる新規不飽和ポリアルファオレフィン潤滑剤(HVI-PAO)の製造と性質について以下に述べる。

HVI-PAOの製造用に用いうるオレフィンには1-ヘキセン、1-オクタセン、1-デセン、1-ドデセン及び1-テトラデセン等の炭素分子6~約20を有するオレフィン及び4-メチル-1-ペンテン等の側鎖異性体がある。またオレフィン含有潤滑剤原料又は流出液も好ましく用いうる。しかし本発明で用いうる好ましいオレフィンは $C_8 \sim C_{18}$ のアルファオレフィンであり、より

成する。その後この触媒を種々の公知の還元剤、たとえば CO 、 H_2 、 NH_3 、 H_2S 、 C_2H_6 、 CH_3SCH_3 、 $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$ 等で還元する。この触媒は10 kPa (0.1気圧)~34500 kPa (5000 psi)の圧力で空温以下から約500℃の温度範囲でオレフィンをオリゴメリゼーションする強い活性をもつ。オレフィンと触媒の接触時間は1秒~20時間でかわりうる。触媒はバッチ式反応器でも固定床、連続流反応器でも用いうる。

通常支持体物質を金属化合物、たとえば酢酸塩又は硝酸塩等の溶液に加え、この混合物を混合し、真空中で乾燥する。この乾燥固体ゲルを15~20時間連続的に約600℃までの高い温度でバージする。次いで不活性雰囲気中で250~350℃まで冷やし、材料を還元剤をこれと約1時間以上接触させる。最後にこの触媒を真空中で冷やし使用に供する。

生成物のHVI-PAOオリゴマーは高性能潤滑用途に適する高粘度指数をもつ非常に広範囲の粘度をもつ。またこのオリゴマーはほとんど均一な鎖-尾結合で幾分の鎖-鎖結合をもつアタタック分子構造を有する。この低側鎖オリゴマーは高い粘度指数をもち、一般の高側鎖比をもつて低粘度指数をもつこれと均等粘度の公知のオリゴマーより少なくとも約15~20単位高い粘度指数をもつ。この低側鎖オリゴマーはよりよい又は同等の流動点を維持する。

次の例は単に本発明の例示のためのものであり、その

好ましいのは炭素原子8~12をもつアルファオレフィン又はこれらオレフィンの混合物である。

本発明のアルファオレフィンオリゴマーは0.19より小さい低側鎖比をもち公知のすべての方法でつくられるような高側鎖比のアルファオレフィンオリゴマーに比しすぐれた潤滑性を示す。側鎖比は潤滑油中の CH_3 基/ CH_2 基の比として定義され、Analytical Chemistry, Vol. 25, 頁10, 1466頁(1953)に示される。赤外法によつて得られるメチル基の重量フラクションから計算される。

$$\text{側鎖比} = \frac{\text{メチル基の重量フラクション}}{1 - (\text{メチル基の重量フラクション})}$$

本発明の新しいクラスのエポキシ化アルファオレフィンオリゴマーはアルファオレフィンの2重結合の主要部が異性化しないオリゴメリゼーション反応でつくられる。最も好ましい触媒は不活性支持体上の低原子価VIB族金属酸化物である。光ましい支持体にはシリカ、アルミナ、チタニア、シリカアルミナ、マグネシア等がある。少なくとも $40 \times 10^{-7}\text{m}$ の円孔をもつこれらの多孔質基質が好ましい。

これらの支持された金属酸化物触媒は好ましくは水又は有機溶媒中の金属塩を支持体上に含浸させることによつてつくられる。公知の有機溶媒、たとえばエタノール又は酢酸を用いうる。この固体触媒前駆体を次いで乾燥し空気又は他の酸素含有ガス中で200~900℃で焼

焼固を制限するものではない。

実施例 5

HVI-PAO触媒の製造と活性化法

酢酸クロム(III)、 $\text{Cr}_2(\text{OOCCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、1.9g (5.58ミリモル)(市販品)を無酢酸50 mlにとかす。次いで8~12メッシュサイズ、表面積800 m^2/g 、孔隙率1 ml/gのシリカゲル50 gを加える。溶液の大半がシリカゲルで吸収される。最終混合物を室温で1時間半回転蒸発器(rotavap)上で混合し、開放皿中で室温で乾燥する。まず乾燥固体(20 g)をチューブ中で250℃で N_2 でバージする。次いで2時間炉温を400℃に上げる。次いで温度を600℃にセツトし乾燥空気を16時間バージする。この時点で触媒を N_2 下300℃に冷やす。次いで純 CO (Matheson製、99.99%)流を1時間導入する。最後に、この触媒を N_2 下室温に冷やし使用に供する。

実施例 6

実施例5でつくつた触媒(2.2 g)を N_2 で覆つた乾燥ボツクス内の2.5 ml (3/8") ステンレススチールチューブ式反応器につめる。次いで N_2 雰囲気下この反応器を単一級Lindberg炉で150℃に加熱する。予め精製した1-ヘキサンを965 kPa (140 psi)及び20 ml/時で反応器に注入する。流出液を集め、未反応出発物質と低沸点物質を7 kPa (0.05 mm Hg)で加熱除去する。残つた透明無色液体は潤滑剤基油として適

特表平3-505341(6)

する粘度とV Iをもっている。

試料	予備実験	1	2	3
T.O.S. 時	2	3.5	5.5	21.5
潤滑油収率, wt%	10	41	74	31
粘度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$				
(40°C)	208.5	123.3	104.4	186.2
(100°C)	26.1	17.1	14.5	20.4
V I	159	151	142	143

* Time on stream

実施例 7

大きい孔径の合成シリカゲル支持1% Crを含有する市販クロム/シリカ触媒を用いる。まずこの触媒を空気中800°Cで16時間焼成し、300°CでCOにより1.5時間還元する。次いでこの触媒3.5gをチューブ式反応器につめ、N₂雰囲気下100°Cに加熱する。1-ヘキセンを28 $\text{m}^3/\text{時}$ 、1気圧で注入する。生成物を集め分析する。

試料	C	D	E	F
T.O.S. 時	3.5	4.5	6.5	22.5
潤滑油収率, %	73	64	59	21
粘度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$				
(40°C)	2548	2429	3315	9031
(100°C)	102	151	197	437
V I	108	164	174	199

これらの実験は異なる Cr/シリカ触媒もオレフィンのオリゴメライゼーションによる潤滑生成物の製造に有効であることを示している。

実施例 8

実施例7と同様に、精製1-ブテンを1720~2200 kPa (250~320 psi) で反応器に注入する。生成物を周期的に集め343°C (650°F) 以下の沸点の軽い生成物を加熱除去する。高V Iの高品質の潤滑油が得られる(次表参照)。

反応温度 °C	WHSV g/g/時	潤滑油生成物物性 V(40°C) $\text{mPa}\cdot\text{s}$	V(100°C) $\text{mPa}\cdot\text{s}$	V I
120	2.5	155.4	15.76	217
135	0.6	389.4	5.10	202
150	1.2	266.8	3.62	185
166	0.6	67.7	1.23	181
197	0.5	21.6	0.51	172

下記する1-ブテンオリゴマーを、精製1-ブテンを活性化したクロム/シリカ触媒と反応させて合成する。この活性化触媒は酢酸クロム(Cr 1又は3%) /シリカゲルを500~800°Cで16時間焼成し、COで300~350°Cで1時間処理してつくる。1-ブテンをこの活性化触媒と混合し反応温度に16~21時間加熱する。次いで触媒を除き粘性生成物を蒸留して200°C 13 Pa (0.1 mm Hg) で低沸点成分を除く。

潤滑油合成の反応条件と結果を要約する:

実施例 No.	シリカ上 のCr	焼成温度 °C	処理温度 °C	1-ブテン/ 触媒比	潤滑油収率 wt%
9	3	700	350	40	90
10	3	700	350	40	90
11	1	500	350	45	86
12	1	500	350	16	92

実施例9~12のアルファオレフィン

オリゴマーの側鎖比と潤滑特性

実施例 No.	側鎖比 CH_2/CH_3	V 40°C	V 100°C	V I
9	0.14	150.5	22.8	181
10	0.15	301.4	40.1	186
11	0.16	120.59	12.83	212
12	0.15	523.80	48.31	271

ここでつくったHVI-PAOは0.14~0.16の側鎖比をもち、130~271の粘度指数、100°Cで22.8~48.31 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の広範囲な粘度をもつ高品質の潤滑油を与える。合成法HVI-PAOは末端オレフィン不飽和をもつという特徴もある。ここで述べた潤滑体の形成によりすぐれたV Iと流動点特性を維持した潤滑油が得られると共にエポキシ官能化による追加のすぐれた性質を有する。

次表は高圧液クロマトグラフィーで分析したHVI-PAOの例の分子量と分子量分布を要約したものである。

実施例	16	17	18
V 100°C, $\text{mPa}\cdot\text{s}$	145	298	
V I	165	214	246
数平均分子量, MW_n	1670	2062	5990
重量平均分子量, MW_w	2420	4411	13290
分子量分布, MWD	1.45	2.14	2.22

重量平均分子量200~150000、数平均分子量300~30000、分子量分布(多分散性)1~5のHVI-PAOが得られる。好ましい重量平均分子量は300~45000であり、好ましい数平均分子量は300~24000である。

本発明の組成物は公知の潤滑油ブレンド技術に従って調合される。E/HVI-PAOと種々のフェレート、スルホネート、サグシナミド、エステル、重合体V I改良剤、灰分なしの分散剤、灰分なしの金属性洗淨剤、極圧及び抗摩耗添加剤、抗酸化剤、腐蝕防止剤、酸化物、生化学剤(biocides)、摩耗減少剤、抗サビ化合物等とブレンドされる。潤滑剤には添加量、0.1~10%、又は一部又は完全置きかえ量(10~95%)のE/HVI-PAOを含むグリース又は他の固相潤滑剤等がある。

本発明の新規エポキシ官能化潤滑剤は0.1~100%の量で他の潤滑剤及びポリマー系をブレンドしうるしまたそれ自身添加剤として又は通常の添加剤の代替として用いうる。本発明のホスファイト官能化潤滑剤とブレンド

特表平3-505341(7)

手続補正書

平成3年1月17日

特許庁長官 樋 松 敏 殿

1. 事件の表示

PCT/US 89/02846

2. 発明の名称

潤滑性をもつエポキシ化ポリアルファ
オレフィンオリゴマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 モービル オイル コーポレーション

4. 代理人

107
住所 東京都港区赤坂1丁目1番18号
赤坂大成ビル (電話 3 8 8 2 - 7 1 8 1)

氏名 弁理士 (7175) 齊藤武彦

5. 補正の対象

明細書、請求の範囲の翻訳文

3.1.17

国際出願

6. 補正の内容

明細書、請求の範囲の翻訳文の浄書 (内容の変更なし)

方式
審査

国際調査報告

INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY PCT/US 89/02846 1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C 08 F 8/08, C 10 L 1/18, C 10 H 10/78, 143/38, 111/04, 153/04, 155/04, 11/04, 101/02, 107/02, 107/18, 107/19, 107/20, 107/21, 107/22, 107/23, 107/24, 107/25, 107/26, 107/27, 107/28, 107/29, 107/30, 107/31, 107/32, 107/33, 107/34, 107/35, 107/36, 107/37, 107/38, 107/39, 107/40, 107/41, 107/42, 107/43, 107/44, 107/45, 107/46, 107/47, 107/48, 107/49, 107/50, 107/51, 107/52, 107/53, 107/54, 107/55, 107/56, 107/57, 107/58, 107/59, 107/60, 107/61, 107/62, 107/63, 107/64, 107/65, 107/66, 107/67, 107/68, 107/69, 107/70, 107/71, 107/72, 107/73, 107/74, 107/75, 107/76, 107/77, 107/78, 107/79, 107/80, 107/81, 107/82, 107/83, 107/84, 107/85, 107/86, 107/87, 107/88, 107/89, 107/90, 107/91, 107/92, 107/93, 107/94, 107/95, 107/96, 107/97, 107/98, 107/99, 107/100, 107/101, 107/102, 107/103, 107/104, 107/105, 107/106, 107/107, 107/108, 107/109, 107/110, 107/111, 107/112, 107/113, 107/114, 107/115, 107/116, 107/117, 107/118, 107/119, 107/120, 107/121, 107/122, 107/123, 107/124, 107/125, 107/126, 107/127, 107/128, 107/129, 107/130, 107/131, 107/132, 107/133, 107/134, 107/135, 107/136, 107/137, 107/138, 107/139, 107/140, 107/141, 107/142, 107/143, 107/144, 107/145, 107/146, 107/147, 107/148, 107/149, 107/150, 107/151, 107/152, 107/153, 107/154, 107/155, 107/156, 107/157, 107/158, 107/159, 107/160, 107/161, 107/162, 107/163, 107/164, 107/165, 107/166, 107/167, 107/168, 107/169, 107/170, 107/171, 107/172, 107/173, 107/174, 107/175, 107/176, 107/177, 107/178, 107/179, 107/180, 107/181, 107/182, 107/183, 107/184, 107/185, 107/186, 107/187, 107/188, 107/189, 107/190, 107/191, 107/192, 107/193, 107/194, 107/195, 107/196, 107/197, 107/198, 107/199, 107/200, 107/201, 107/202, 107/203, 107/204, 107/205, 107/206, 107/207, 107/208, 107/209, 107/210, 107/211, 107/212, 107/213, 107/214, 107/215, 107/216, 107/217, 107/218, 107/219, 107/220, 107/221, 107/222, 107/223, 107/224, 107/225, 107/226, 107/227, 107/228, 107/229, 107/230, 107/231, 107/232, 107/233, 107/234, 107/235, 107/236, 107/237, 107/238, 107/239, 107/240, 107/241, 107/242, 107/243, 107/244, 107/245, 107/246, 107/247, 107/248, 107/249, 107/250, 107/251, 107/252, 107/253, 107/254, 107/255, 107/256, 107/257, 107/258, 107/259, 107/260, 107/261, 107/262, 107/263, 107/264, 107/265, 107/266, 107/267, 107/268, 107/269, 107/270, 107/271, 107/272, 107/273, 107/274, 107/275, 107/276, 107/277, 107/278, 107/279, 107/280, 107/281, 107/282, 107/283, 107/284, 107/285, 107/286, 107/287, 107/288, 107/289, 107/290, 107/291, 107/292, 107/293, 107/294, 107/295, 107/296, 107/297, 107/298, 107/299, 107/300, 107/301, 107/302, 107/303, 107/304, 107/305, 107/306, 107/307, 107/308, 107/309, 107/310, 107/311, 107/312, 107/313, 107/314, 107/315, 107/316, 107/317, 107/318, 107/319, 107/320, 107/321, 107/322, 107/323, 107/324, 107/325, 107/326, 107/327, 107/328, 107/329, 107/330, 107/331, 107/332, 107/333, 107/334, 107/335, 107/336, 107/337, 107/338, 107/339, 107/340, 107/341, 107/342, 107/343, 107/344, 107/345, 107/346, 107/347, 107/348, 107/349, 107/350, 107/351, 107/352, 107/353, 107/354, 107/355, 107/356, 107/357, 107/358, 107/359, 107/360, 107/361, 107/362, 107/363, 107/364, 107/365, 107/366, 107/367, 107/368, 107/369, 107/370, 107/371, 107/372, 107/373, 107/374, 107/375, 107/376, 107/377, 107/378, 107/379, 107/380, 107/381, 107/382, 107/383, 107/384, 107/385, 107/386, 107/387, 107/388, 107/389, 107/390, 107/391, 107/392, 107/393, 107/394, 107/395, 107/396, 107/397, 107/398, 107/399, 107/400, 107/401, 107/402, 107/403, 107/404, 107/405, 107/406, 107/407, 107/408, 107/409, 107/410, 107/411, 107/412, 107/413, 107/414, 107/415, 107/416, 107/417, 107/418, 107/419, 107/420, 107/421, 107/422, 107/423, 107/424, 107/425, 107/426, 107/427, 107/428, 107/429, 107/430, 107/431, 107/432, 107/433, 107/434, 107/435, 107/436, 107/437, 107/438, 107/439, 107/440, 107/441, 107/442, 107/443, 107/444, 107/445, 107/446, 107/447, 107/448, 107/449, 107/450, 107/451, 107/452, 107/453, 107/454, 107/455, 107/456, 107/457, 107/458, 107/459, 107/460, 107/461, 107/462, 107/463, 107/464, 107/465, 107/466, 107/467, 107/468, 107/469, 107/470, 107/471, 107/472, 107/473, 107/474, 107/475, 107/476, 107/477, 107/478, 107/479, 107/480, 107/481, 107/482, 107/483, 107/484, 107/485, 107/486, 107/487, 107/488, 107/489, 107/490, 107/491, 107/492, 107/493, 107/494, 107/495, 107/496, 107/497, 107/498, 107/499, 107/500, 107/501, 107/502, 107/503, 107/504, 107/505, 107/506, 107/507, 107/508, 107/509, 107/510, 107/511, 107/512, 107/513, 107/514, 107/515, 107/516, 107/517, 107/518, 107/519, 107/520, 107/521, 107/522, 107/523, 107/524, 107/525, 107/526, 107/527, 107/528, 107/529, 107/530, 107/531, 107/532, 107/533, 107/534, 107/535, 107/536, 107/537, 107/538, 107/539, 107/540, 107/541, 107/542, 107/543, 107/544, 107/545, 107/546, 107/547, 107/548, 107/549, 107/550, 107/551, 107/552, 107/553, 107/554, 107/555, 107/556, 107/557, 107/558, 107/559, 107/560, 107/561, 107/562, 107/563, 107/564, 107/565, 107/566, 107/567, 107/568, 107/569, 107/570, 107/571, 107/572, 107/573, 107/574, 107/575, 107/576, 107/577, 107/578, 107/579, 107/580, 107/581, 107/582, 107/583, 107/584, 107/585, 107/586, 107/587, 107/588, 107/589, 107/590, 107/591, 107/592, 107/593, 107/594, 107/595, 107/596, 107/597, 107/598, 107/599, 107/600, 107/601, 107/602, 107/603, 107/604, 107/605, 107/606, 107/607, 107/608, 107/609, 107/610, 107/611, 107/612, 107/613, 107/614, 107/615, 107/616, 107/617, 107/618, 107/619, 107/620, 107/621, 107/622, 107/623, 107/624, 107/625, 107/626, 107/627, 107/628, 107/629, 107/630, 107/631, 107/632, 107/633, 107/634, 107/635, 107/636, 107/637, 107/638, 107/639, 107/640, 107/641, 107/642, 107/643, 107/644, 107/645, 107/646, 107/647, 107/648, 107/649, 107/650, 107/651, 107/652, 107/653, 107/654, 107/655, 107/656, 107/657, 107/658, 107/659, 107/660, 107/661, 107/662, 107/663, 107/664, 107/665, 107/666, 107/667, 107/668, 107/669, 107/670, 107/671, 107/672, 107/673, 107/674, 107/675, 107/676, 107/677, 107/678, 107/679, 107/680, 107/681, 107/682, 107/683, 107/684, 107/685, 107/686, 107/687, 107/688, 107/689, 107/690, 107/691, 107/692, 107/693, 107/694, 107/695, 107/696, 107/697, 107/698, 107/699, 107/700, 107/701, 107/702, 107/703, 107/704, 107/705, 107/706, 107/707, 107/708, 107/709, 107/710, 107/711, 107/712, 107/713, 107/714, 107/715, 107/716, 107/717, 107/718, 107/719, 107/720, 107/721, 107/722, 107/723, 107/724, 107/725, 107/726, 107/727, 107/728, 107/729, 107/730, 107/731, 107/732, 107/733, 107/734, 107/735, 107/736, 107/737, 107/738, 107/739, 107/740, 107/741, 107/742, 107/743, 107/744, 107/745, 107/746, 107/747, 107/748, 107/749, 107/750, 107/751, 107/752, 107/753, 107/754, 107/755, 107/756, 107/757, 107/758, 107/759, 107/760, 107/761, 107/762, 107/763, 107/764, 107/765, 107/766, 107/767, 107/768, 107/769, 107/770, 107/771, 107/772, 107/773, 107/774, 107/775, 107/776, 107/777, 107/778, 107/779, 107/780, 107/781, 107/782, 107/783, 107/784, 107/785, 107/786, 107/787, 107/788, 107/789, 107/790, 107/791, 107/792, 107/793, 107/794, 107/795, 107/796, 107/797, 107/798, 107/799, 107/800, 107/801, 107/802, 107/803, 107/804, 107/805, 107/806, 107/807, 107/808, 107/809, 107/810, 107/811, 107/812, 107/813, 107/814, 107/815, 107/816, 107/817, 107/818, 107/819, 107/820, 107/821, 107/822, 107/823, 107/824, 107/825, 107/826, 107/827, 107/828, 107/829, 107/830, 107/831, 107/832, 107/833, 107/834, 107/835, 107/836, 107/837, 107/838, 107/839, 107/840, 107/841, 107/842, 107/843, 107/844, 107/845, 107/846, 107/847, 107/848, 107/849, 107/850, 107/851, 107/852, 107/853, 107/854, 107/855, 107/856, 107/857, 107/858, 107/859, 107/860, 107/861, 107/862, 107/863, 107/864, 107/865, 107/866, 107/867, 107/868, 107/869, 107/870, 107/871, 107/872, 107/873, 107/874, 107/875, 107/876, 107/877, 107/878, 107/879, 107/880, 107/881, 107/882, 107/883, 107/884, 107/885, 107/886, 107/887, 107/888, 107/889, 107/890, 107/891, 107/892, 107/893, 107/894, 107/895, 107/896, 107/897, 107/898, 107/899, 107/900, 107/901, 107/902, 107/903, 107/904, 107/905, 107/906, 107/907, 107/908, 107/909, 107/910, 107/911, 107/912, 107/913, 107/914, 107/915, 107/916, 107/917, 107/918, 107/919, 107/920, 107/921, 107/922, 107/923, 107/924, 107/925, 107/926, 107/927, 107/928, 107/929, 107/930, 107/931, 107/932, 107/933, 107/934, 107/935, 107/936, 107/937, 107/938, 107/939, 107/940, 107/941, 107/942, 107/943, 107/944, 107/945, 107/946, 107/947, 107/948, 107/949, 107/950, 107/951, 107/952, 107/953, 107/954, 107/955, 107/956, 107/957, 107/958, 107/959, 107/960, 107/961, 107/962, 107/963, 107/964, 107/965, 107/966, 107/967, 107/968, 107/969, 107/970, 107/971, 107/972, 107/973, 107/974, 107/975, 107/976, 107/977, 107/978, 107/979, 107/980, 107/981, 107/982, 107/983, 107/984, 107/985, 107/986, 107/987, 107/988, 107/989, 107/990, 107/991, 107/992, 107/993, 107/994, 107/995, 107/996, 107/997, 107/998, 107/999, 107/1000, 107/1001, 107/1002, 107/1003, 107/1004, 107/1005, 107/1006, 107/1007, 107/1008, 107/1009, 107/1010, 107/1011, 107/1012, 107/1013, 107/1014, 107/1015, 107/1016, 107/1017, 107/1018, 107/1019, 107/1020, 107/1021, 107/1022, 107/1023, 107/1024, 107/1025, 107/1026, 107/1027, 107/1028, 107/1029, 107/1030, 107/1031, 107/1032, 107/1033, 107/1034, 107/1035, 107/1036, 107/1037, 107/1038, 107/1039, 107/1040, 107/1041, 107/1042, 107/1043, 107/1044, 107/1045, 107/1046, 107/1047, 107/1048, 107/1049, 107/1050, 107/1051, 107/1052, 107/1053, 107/1054, 107/1055, 107/1056, 107/1057, 107/1058, 107/1059, 107/1060, 107/1061, 107/1062, 107/1063, 107/1064, 107/1065, 107/1066, 107/1067, 107/1068, 107/1069, 107/1070, 107/1071, 107/1072, 107/1073, 107/1074, 107/1075, 107/1076, 107/1077, 107/1078, 107/1079, 107/1080, 107/1081, 107/1082, 107/1083, 107/1084, 107/1085, 107/1086, 107/1087, 107/1088, 107/1089, 107/1090, 107/1091, 107/1092, 107/1093, 107/1094, 107/1095, 107/1096, 107/1097, 107/1098, 107/1099, 107/1100, 107/1101, 107/1102, 107/1103, 107/1104, 107/1105, 107/1106, 107/1107, 107/1108, 107/1109, 107/1110, 107/1111, 107/1112, 107/1113, 107/1114, 107/1115, 107/1116, 107/1117, 107/1118, 107/1119, 107/1120, 107/1121, 107/1122, 107/1123, 107/1124, 107/1125, 107/1126, 107/1127, 107/1128, 107/1129, 107/1130, 107/1131, 107/1132, 107/1133, 107/1134, 107/1135, 107/1136, 107/1137, 107/1138, 107/1139, 107/1140, 107/1141, 107/1142, 107/1143, 107/1144, 107/1145, 107/1146, 107/1147, 107/1148, 107/1149, 107/1150, 107/1151, 107/1152, 107/1153, 107/1154, 107/1155, 107/1156, 107/1157, 107/1158, 107/1159, 107/1160, 107/1161, 107/1162, 107/1163, 107/1164, 107/1165, 107/1166, 107/1167, 107/1168, 107/1169, 107/1170, 107/1171, 107/1172, 107/1173, 107/1174, 107/1175, 107/1176, 107/1177, 107/1178, 107/1179, 107/1180, 107/1181, 107/1182, 107/1183, 107/1184, 107/1185, 107/1186, 107/1187, 107/1188, 107/1189, 107/1190, 107/1191, 107/1192, 107/1193, 107/1194, 107/1195, 107/1196, 107/1197, 107/1198, 107/1199, 107/1200, 107/1201, 107/1202, 107/1203, 107/1204, 107/1205, 107/1206, 107/1207, 107/1208, 107/1209, 107/1210, 107/1211, 107/1212, 107/1213, 107/1214, 107/1215, 107/1216, 107/1217, 107/1218, 107/1219, 107/1220, 107/1221, 107/1222, 107/1223, 107/1224, 107/1225, 107/1226, 107/1227, 107/1228, 107/1229, 107/1230, 107/1231, 107/1232, 107/1233, 107/1234, 107/1235, 107/1236, 107/1237, 107/1238, 107/1	
---	--

Form PCT/IB/APPB (as supplemented) filed (21) March 01, 1993.

The source has the parcel lands elsewhere existing in the parcel documents filed in the above-mentioned administrative search report. The inventory has been reviewed in the European Patent Office LDP file no 17/61/99. The European Patent Office is in no way liable for claims particularly which are merely given for the purpose of information.

11

For more details about this game, see Official Journal of the European Patent Office, No. 1122

アメリカ合衆国ニュージャージー州 08648 ローレンス ピル
ウインスロップ ロード 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.